

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-279133

(43)Date of publication of application : 10.10.2001

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
B05D 3/06
C03C 17/30
C08J 7/00
C09D183/02
C09K 3/18
// C08L 63:00

(21)Application number : 2000-094347

(71)Applicant : CANON ELECTRONICS INC

(22)Date of filing : 30.03.2000

(72)Inventor : HAMANA JUNJI

(54) ULTRAVIOLET-CURED LAYER, ULTRAVIOLET-CURED LAYER LAMINATE AND
METHOD FOR MANUFACTURING ULTRAVIOLET-CURED LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultraviolet-cured layer which can suppress deterioration of a substrate, be formed on a substrate having poor heat resistance, realize high hydrophilicity and a high surface hardness, maintain hydrophilicity and restore hydrophilicity as occasion demands.

SOLUTION: The ultraviolet-cured layer is formed by irradiating a raw material of a cured layer comprising a silicon alkoxide compound with UV rays having a maximum irradiation wavelength at 315 nm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The ultraviolet curing layer obtained by irradiating UV whose maximum radiation wavelength is 315nm or less, and making the hardening layer raw material which mainly comes to contain a silicon alkoxide system compound harden this hardening layer raw material.

[Claim 2] The maximum radiation wavelength of said UV is an ultraviolet curing layer according to claim 1 characterized by being 280nm or less.

[Claim 3] Said UV is an ultraviolet curing layer according to claim 2 characterized by being UV-C.

[Claim 4] Said UV-C is an ultraviolet curing layer according to claim 3 characterized by being what generated by the low-pressure mercury lamp.

[Claim 5] claim 1 characterized by the illuminance of 254nm coming out two or less two or more 0.01 mW/cm² 50 mW/cm² in the exposure of said UV thru/or 4 — an ultraviolet curing layer given in either.

[Claim 6] claim 1 characterized by the irradiation time of said UV being 30 or less minutes 1 second or more thru/or 5 — an ultraviolet curing layer given in either.

[Claim 7] claim 1 to which, as for said silicon alkoxide system compound, weight average molecular weight is characterized by being 1 million or less or more 1000 silicon alkoxide polymer thru/or 6 — an ultraviolet curing layer given in either.

[Claim 8] claim 1 characterized by for a contact angle with water being 20 degrees or less, and being a hydrophilic property immediately after hardening by said UV irradiation thru/or 7 — an ultraviolet curing layer given in either.

[Claim 9] claim 1 characterized by making a contact angle with water with 20 degrees or less, and being able to recover a hydrophilic property by irradiating UV after predetermined time progress from said UV irradiation thru/or 8 — an ultraviolet curing layer given in either.

[Claim 10] claim 1 characterized by the surface hardness measured according to a pencil scratch test (JIS K 5400) being more than 2B thru/or 9 — an ultraviolet curing layer given in either.

[Claim 11] claim 1 characterized by having 1nm or more thickness 1000nm or less thru/or 10 — an ultraviolet curing layer given in either.

[Claim 12] The manufacture approach of the ultraviolet-curing layer characterized by coming to contain the process which applies the hardening layer raw material which mainly comes to contain a silicon alkoxide system compound on a base material, the process which dry this applied hardening layer raw material, and the process which UV whose maximum radiation wavelength is 315nm or less is irradiated [process], and make this dried hardening layer raw material harden it.

[Claim 13] The manufacture approach of the ultraviolet curing layer according to claim 12 characterized by including the pre polymerization process which uses the silicon alkoxide system compound in said hardening layer raw material as a silicon alkoxide polymer in advance of said spreading process.

[Claim 14] The ultraviolet curing layer layered product characterized by coming at least to contain a base material and the ultraviolet curing layer by which the maximum radiation

*** NOTICES ***

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the hardening layer formed by UV irradiation. In more detail, the base material of an organic system and an inorganic system is not asked, but it is conventionally related with physical and the technique which carries out hydrophilization of the front face of a base material by forming a hardening layer, without spoiling chemical property of a base material also in the front face of the base material for which formation of a hardening layer was impossible.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for a surface hydrophilic property, it is common to be able to quantify according to a contact angle with water, and to call a hydrophilic property and the case of 10 degrees or less a super-hydrophilic property for the case where it is 20 degrees or less. And since generating of minute waterdrop is controlled and dispersion of light is reduced when a front face is a super-hydrophilic property, the front face of a super-hydrophilic property is excellent in fog resistance.

[0003] As a technique which carries out hydrophilization of the front face of the base material which has high thermal resistance, it can illustrate covering a front face with a silica. The contact angle over the water of a silica is 0 degree, and it is indicated by the 51st page of "the interface and microorganism" (the June 15, 1986 version, sincerity bookbinding incorporated company) of Morisaki and the Hattori work that it is a super-hydrophilic property. Moreover, it has high surface hardness, a silica is low toxicity, and since it is physical and chemically stable, it is desirable. Furthermore, the silica is cheap, and since acquisition is easy, it is industrially desirable.

[0004] The above silicas are classified into a crystalline silica and an amorphism silica. And the approach of making it into an amorphism silica is illustrated by applying the hardening layer raw material containing a silicon alkoxide system compound on a substrate, and calcinating it as a general method of forming the base material top of such a silica. Furthermore, a crystalline silica will be obtained if an amorphism silica is calcinated above 1050 degrees C.

[0005] However, carrying out hydrophilization of the front face of a scarce base material to thermal resistance, such as resin and aluminum, had the case of being difficult, by the above approaches.

[0006] As a technique which carries out hydrophilization of the front faces, such as resin and aluminum, ultraviolet rays are irradiated on a front face and, generally the approach of disassembling the water-repellent organic substance which has adhered on a front face is learned. However, by such approach, although effectiveness was accepted immediately after UV irradiation, there was a case where a surface hydrophilic property was lost by adhesion of the water-repellent organic substance for a short time.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Manufacturing the light catalytic coat bound to the patent No. 2756474 official report by the amorphism silica by giving dehydration condensation polymerization, making the precursor of the amorphism silica containing a light catalytic

purpose, UV whose maximum radiation wavelength is 315nm or less is irradiated, and the hardening layer raw material which mainly comes to contain a silicon alkoxide system compound is provided with the ultraviolet curing layer obtained by stiffening this hardening layer raw material.

[0018] Moreover, the manufacture approach of the ultraviolet-curing layer characterized by coming to contain the process which applies the hardening layer raw material which mainly comes to contain a silicon alkoxide system compound on a base material according to this invention, the process which dry this applied hardening layer raw material, and the process which the UV whose maximum radiation wavelength is 315nm or less irradiates [process], and make this dried hardening layer raw material harden it is offered.

[0019] Furthermore, according to this invention, the ultraviolet curing layer layered product characterized by coming at least to contain a base material and the ultraviolet curing layer by which the maximum radiation wavelength is formed in the hardening layer raw material which mainly comes to contain a silicon alkoxide system compound by irradiating UV which is 315nm or less is offered.

[0020]

[Embodiment of the Invention] The silicon alkoxide system compound contained in the hardening layer raw material in the invention in this application is guided by UV irradiation to the silanols which or more 1 four or less hydroxyl group permuted by silicon, and a lifting and an ultraviolet curing layer (it is henceforth described also as UV hardening layer) are formed in dehydration of UV irradiation for these silanols. Therefore, since a hardening layer is formed without carrying out heating baking, although the skin temperature of a base material rises slightly by UV irradiation, it can be more preferably kept still more desirable at 50 degrees C or less and low temperature 70 degrees C or less 90 degrees C or less.

[0021] For this reason, it is controlled that physical characteristics, such as a configuration (deformation by heat) of a base material, a mechanical property, an optical property, a magnetic property, and electrical characteristics, deteriorate. Moreover, chemical inconvenient generating of the impurity with which the chemical property of a base material deteriorates and which is contained in a base material being spread at the time of the hardening stratification is also controlled.

[0022] Therefore, it cannot be based on heat-resistant extent, but UV hardening layer of this invention can be formed on the general-purpose base material of an organic system and an inorganic system.

[0023] In addition, UV generally used with the technique of UV hardening is called UV-A by the high-pressure mercury lamp, and since the maximum radiation wavelength was 365nm and long wavelength, it was low energy. For this reason, there was a case where energy may be insufficient for advancing a hardening reaction enough, consequently poor hardening of UV hardening layer, hydrophilic lack, and the lack of surface hardness occurred.

[0024] On the other hand, 315nm or less of wavelength of the maximum radiation of UV used by this invention is 280nm or less preferably. That is, although two or more components from which UV generally has a spectrum and wavelength differs are included, 315nm or less of wavelength of a principal component is 280nm or less preferably.

[0025] Therefore, the maximum radiation wavelength of UV used by this invention is short wavelength, since it is high energy, poor hardening of UV hardening layer is controlled and a high hydrophilic property and high surface hardness are realized.

[0026] moreover, as a UV used by this invention, it is high energy and industrial use is easy -- etc. -- a reason to UV-C is desirable (the hardening layer by UV-C is also henceforth called UV-C hardening layer).

[0027] And UV-C can make it generate with a desirable gestalt industrially with a low-pressure mercury lamp or an excimer lamp.

[0028] The contact angle with the water of UV hardening layer of this invention is immediately after hardening by UV irradiation, and can be most preferably made into 1 degree or less 5 degrees or less still more preferably 10 degrees or less more preferably 20 degrees or less. That is, in the case of 20 degrees or less, in the case of 10 degrees or less whose UV hardening

are desirable, 900000 or less are more desirable, and 800000 or less are still more desirable.

[0039] Next, the production approach of UV hardening layer of this invention is explained.

[0040] The hardening layer raw material in this invention dissolves or distributes [homogeneity] a silicon alkoxide system compound at a suitable solvent, and is prepared.

[0041] Although it will not be limited as a solvent especially if a silicon alkoxide system compound is distributed to the dissolution or homogeneity, what is easily evaporated in a desiccation process is desirable. Specifically, organic solvents, such as ketones; benzene, such as ester; acetones, such as alcohols; methyl acetate, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and propyl alcohol, and ethyl acetate, and a methyl ethyl ketone, toluene, a xylene, chloroform, a pentane, a hexane, and a cyclohexane, etc. can be illustrated.

[0042] Moreover, a silanols generation reaction catalyst, a silanols dehydration catalyst, UV curing catalyst, surface activity material, a stabilizer, a desiccation control agent (formamide, dimethyl formamide), etc. may be added by the hardening layer raw material if needed.

[0043] What contains the silicon alkoxide system compound (monomer) of predetermined concentration in producing UV hardening layer in this invention from a silicon alkoxide polymer is prepared, it precedes applying to a base material, and the hardening layer raw material which is 80 degrees C or less in 1-degree-C or more temperature preferably, is five or less years 5 minutes or more preferably, and contains the silicon alkoxide polymer of desired weight average molecular weight by carrying out the pre polymerization of the silicon alkoxide system compound (monomer) can be prepared.

[0044] In addition, since it says that a reaction progresses to homogeneity, as for a pre polymerization, it is desirable to carry out by the heating method.

[0045] Moreover, in order to obtain the silicon alkoxide polymer of desired weight average molecular weight, the mole ratio ([water] /[a silicon alkoxide system compound (monomer)]) of water to a silicon alkoxide system compound (monomer) is preferably made or less [0.1 or more] into 100.

[0046] In addition, the rate of occupying in the whole hardening layer raw material of a silicon alkoxide system compound can be expressed as an amount (SiO₂ conversion) of SiO₂ produced when dehydration of the silicon alkoxide system compound is carried out completely. And more than 0.01 mass % is desirable at SiO₂ conversion, more than 0.1 mass % is more desirable, more than 0.5 mass % makes it still more desirable, it is, and the rate of occupying in the whole hardening layer raw material of a silicon alkoxide system compound in order that UV hardening layer may have sufficient thickness and may realize a sufficient hydrophilic property and surface hardness is **. Moreover, in order to control gelation and to advance a pre polymerization at a moderate rate, below 30 mass % is desirable, below 20 mass % is more desirable, and below 10 mass % is still more desirable.

[0047] Furthermore, in a pre polymerization process, basic catalysts, such as acid catalyst; ammonia, such as; hydrochloric acids, such as organic solvents, such as ketones; benzene, such as ester; acetones, such as alcohols; methyl acetate, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and propyl alcohol, and ethyl acetate, and a methyl ethyl ketone, toluene, a xylene, chloroform, a pentane, a hexane, and a cyclohexane, a sulfuric acid, a nitric acid, and an organic acid, TEA, a pyridine, and DMAP, etc. may be added.

[0048] In addition, in a pre polymerization process, if the silicon alkoxide polymer under polymerization becomes more than critical molecular weight, a polymerization reaction advances quickly and the system of reaction may gel. In this case, when a high-concentration silicon alkoxide system compound (monomer) is made to react at an elevated temperature and the molecular weight of a silicon alkoxide polymer serves as a desired value, the concentration of a silicon alkoxide polymer can be reduced by dilution, reaction temperature can also be reduced, and it can control that the system of reaction gels in the first half of a pre polymerization process.

[0049] The hardening layer raw material obtained as mentioned above is applied on a base material by a dip coating method (dip coating), a spray coating method, the spin coat method, the flow coat method, the roll coat method, the meniscus method, etc.

[0050] About coverage, it is adjusted so that UV hardening layer of desired thickness may finally

refrigerant can be used for hardening and coincidence and a base material can also be cooled. Also in this case, the temperature rise of a base material can be controlled effectively.

[0059] In the ultraviolet curing layer layered product of this invention, other stratum functionale can be prepared if needed besides UV hardening layer.

[0060] For example, substrate layers, such as a protective layer, a diffusion prevention layer, a glue line, and a catalyst bed, can be formed in the bottom of UV hardening layer. Since the good adhesive property between UV hardening layer and a base material is realized, specifically, the spreading layer of a silane coupling agent etc. can be formed.

[0061] Moreover, as shown in drawing 6, UV hardening layer 60 can be formed as a diffusion prevention layer of the impurity from a base material 50, and the ultraviolet curing layer layered product by which the laminating of the ultraviolet-rays transparency layer 70 and the photocatalyst layer 80 was carried out on it can be illustrated.

[0062] Since UV hardening layer 60 is excellent in a hydrophilic property in the above configurations, when the raw material of the ultraviolet-rays transparency layer 70 is applied, generating of air bubbles etc. is controlled, and the defect between UV hardening layer 60 and the ultraviolet-rays transparency layer 70 is controlled. Consequently, high bond strength can be realized and degradation of an optical property is controlled.

[0063] Moreover, since a base material 50 is maintained by low temperature during formation of the ultraviolet-rays transparency layer 70, it is controlled that the impurity contained in a base material 50 is spread. For this reason, it is controlled that the photocatalyst layer 80 deactivates with an impurity.

[0064] As an example of an application with desirable UV hardening layer of the invention in this application, the resin ingredient with which fog resistance, such as an ocular, a glasses lens, goggles, and stomatoscope for dentistry, is demanded can be mentioned. Especially recovery of the hydrophilic property by UV irradiation is a sanitary approach from the sterilizing properties of ultraviolet rays being expectable in the field as which sterile conditions, such as stomatoscope for dentistry and an ocular, are required.

[0065] Moreover, the tube made of resin with which a liquid flows the interior can be mentioned as other examples of an application. Air 20 can be extracted without generating (30) and fine air bubbles like, in order that [which was shown in drawing 5 (a) by forming UV hardening layer of this invention in the inside of the tube made of resin with which a liquid flows] a liquid (ink 10) may transmit and flow the wall of the tube made of resin.

[0066] In the ink liquid transport pipe of an ink type recorder, since liquid transport without a deficit can be performed and smooth record is realized, such a property is desirable. Moreover, in the ink reservoir section of a ball-point, since ink air-bubbles removal and the stable liquid transport to the nib section are realizable, it is desirable.

[0067]

[Example] Although an example explains this invention further below at a detail, these do not limit this invention at all. In addition, unless it wrote clearly especially the following, the reagent etc. used the commercial high grade article.

[0068] (The evaluation approach)

(a) Contact angle : the contact angle with water was measured using the contact angle measuring device (CA-D by the consonance interface science company). In addition, the minimum value of a measurable contact angle is 1 degree, and, in the case of not more than this, the contact angle was made into 0 degree.

[0069] (b) Surface hardness : it is JIS as an index of surface hardness. K The pencil scratch test was performed according to 5400, and the pencil degree of hardness was measured.

[0070] (c) weight-average-molecular-weight: — the tetrahydrofuran of 100 mass **** — a sample — dissolving — the TOSOH CORP. make — the weight average molecular weight of polystyrene conversion was measured by GPC using HLG-8120.

[0071] (d) Infrared spectrum (IR) : the film was produced on the sheet of polyethylene and the Fourier transform infrared spectrum (FT-IR) was measured by making the sheet of polyethylene into a background using 740 made from Nicolet.

[0072] (e) X diffraction : prepare a sample on a glass plate, and it is failed from a glass plate to

it is 5B (UV-C hardening layer 1), 5H (UV-C hardening layer 2), 3H (UV-C hardening layer 3), 6H (UV-C hardening layer 4), and 6H (UV-C hardening layer 5), and it turned out that especially the UV-C hardening layers 2-5 have sufficient surface hardness.

[0081] As mentioned above, without carrying out heating baking, the hardening layer formed by carrying out the UV-C exposure of a silicon alkoxide or the silicon alkoxide polymer showed the lasting super-hydrophilic property, and it turned out that it has sufficient surface hardness. Furthermore, when, as for these properties, a hardening layer raw material contained a with a weight average molecular weight of 1000 or more silicon alkoxide polymer, it turned out that it excels especially.

[0082] (Examples 2-6 of a comparison) The baking hardening layers 1-5 were produced from the hardening layer raw materials 1-5 like the case of the UV-C hardening layers 1-5 except performing heating baking for 20 minutes at 150 degrees C, without carrying out a baking hardening layer 1-5 UV-C exposure. Then, aging of a contact angle was measured and it was shown in drawing 2 (**:baking hardening layer 1, **:baking hardening layer 2, **:baking hardening layer 3, O:baking hardening layer 4, +: baking hardening layer 5). In all cases, the contact angle was 30 degrees or more.

[0083] (Property analysis of a hardening layer) The hardening layer raw material 5 was applied on the glass plate, and it dried, and UV-C hardening of this was carried out like the case of the UV-C hardening layers 1-5, and the obtained hardened materials were collected. This actuation was repeated several times and the crystallized state of a UV-C hardened material was enough analyzed with the X-ray diffraction method after acquiring the hardened material of an amount. Consequently, the clear peak did not exist in a dependency whenever [diffusion angle / of dispersion reinforcement], but it turned out that it is an amorphous state.

[0084] Next, the hardening layer raw material 5 was dried after spreading by dip coating, this was dried on the polyethylene sheet, and the sample 1 was produced. Next, baking hardening of the sample 1 was carried out for 20 minutes at 100 degrees C, UV-C hardening of the sample 2 was carried out like the case of the UV-C hardening layers 1-5 again, and the sample 3 was produced.

[0085] FT-IR of the obtained samples 1-3 was measured, and the spectrum was shown in drawing 3. In drawing 3, each absorption peak in 1467cm^{-1} and 720cm^{-1} originates in movement of the ethylene in a tetra-ethoxy silane, and the absorbed amount to the base is small in order of h1, h2, and h3 again at the order of I1, I2, and I3. This means that the abundance of an ethoxy radical is decreasing in order of samples 1, 2, and 3. therefore, heating baking — comparing — a UV-C exposure — more — many ethoxy radicals — a hydroxyl group — a permutation — now, it is guessed that it is and, for this reason, it is thought that the UV-C hardening layer has the high hydrophilic property.

[0086] Moreover, that many hydroxyl groups have arisen has suggested that a lot of silanols are generating. For this reason, in the case of UV-C hardening, it is thought that embedding is carried out into a UV-C hardening layer, without the water molecule produced in the dehydration of a silanol evaporating, since it is guessed by the dehydration of a silanol that a lot of water has arisen and heating baking is not especially performed in a UV-C hardening layer. Therefore, it is thought that water maintenance is carried out, consequently a high hydrophilic property is realized, and UV-C hardening layers are imagined to be a lot of things by which it is maintained.

[0087] In addition, the absorption peak in 1068cm^{-1} and 1020cm^{-1} can guess that it originates in annular and a chain-like siloxane compound, a reaction advances in order of samples 1, 2, and 3, respectively, and the ratio of a cyclosiloxane compound is high.

[0088] As mentioned above, although the UV-C hardening layer was an amorphous state, it turned out that the conventional amorphism silica checked in a baking hardening layer is different chemistry and a different solid state.

[0089] (Examples 6 and 7) The hydrochloric-acid 2 mass section and the ethyl alcohol 86 mass section were mixed 36% as the UV-C hardening layer 6 and the 7 tetra-ethoxy silane (KISHIDA chemistry) 6 mass section, the water 6 mass section, and a hydrolysis catalyst, it cooled to the room temperature, and the hardening layer raw material 6 was prepared.

[0090] Next, the hardening layer raw material 6 was reacted for eight months at 5 degrees C,

amount by which a hydrophilic property is maintained for the direction at the time of forming a UV-C hardening layer in resin by comparing with the result in the case of the aluminum shown in drawing 1.

[0102] (Example 9) without it prepares two groups of pipets made from PE with a capacity [as shown in UV-C hardening layer 9 drawing 5] of 2ml and forms a hardening layer in one group — as the example 10 of a comparison — already — one group was made into the example 9. About the example 9, the diluent (TOKYO OHKA KOGYO MOF) was added to the hardening layer raw material 5, and the hardening layer raw material 6 was applied to the pipet wall by attracting and injecting the hardening layer raw material 6 adjusted so that silica conversion solid content might become 2% to 2ml marked line of the pipet made from PE. Subsequently, the solvent was volatilized from the spreading layer and the UV-C hardening layer 9 was formed by UV-C exposure after desiccation using the 200by SENEN zinnia ring company W low-pressure mercury lamp. In addition, 8mW /of illuminances of 254nm was set to 2 cm, and irradiation time was made into 2 minutes.

[0103] Next, when the pipet of each group was made to attract 1.5ml (cyanine blue water solution) of ink and the behavior of the ink in an after [suction] pipet was observed, in the example 10 of a comparison, many air bubbles were accepted in the interface of ink and a pipet to air bubbles not having been accepted in the interface of ink and a pipet at all in the example 9.

[0104] Furthermore, in order that ink 30 might transmit and flow the wall of a pipet as shown in drawing 5 (a) in the case of an example 9 when 0.5ml of ink is dropped and the penetration situation of the air from a point is observed, the air 20 which advanced from the point was easily permuted by ink 10, and ink flowed out in the good condition. On the other hand, since ink is transmitted and does not flow the wall of a pipet as shown in drawing 5 (b), in the case of the example 10 of a comparison, it is in the condition of air 20 that ink 10 was divided up and down, and the outflow of ink has stopped it.

[0105] Furthermore, ink was flowed out [no], indoors, after one-month neglect, even if it attracted ink again, air bubbles existed the pipet in an example 9 in ink and an interface, and it was checked that the outflow of ink is also good.

[0106] (Example 10) Mixed the hydrochloric-acid 2 mass section and the ethyl alcohol 86 mass section 36% as the UV-C hardening layer 10 tetra-ethoxy silane (product made from KISHIDA chemistry) 6 mass section, the water 6 mass section, and a hydrolysis catalyst, this was made to react for eight months at 5 degrees C, and the hardening layer raw material 8 containing the tetra-ethoxy silane polymer of weight average molecular weight 15000 was prepared. And in the obtained hardening layer raw material 8, anatase mold titania sol STS-01 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) was mixed so that the number of mols of a silica and a titania might become the same, and the surface layer raw material was prepared in it.

[0107] Next, as a base material, blue plate glass (Matsunami glass incorporated company make, micro slide glass) was prepared, the illuminance of 254nm irradiated UV-C during 2 minutes in the hardening layer raw material 8 by 8 mW/cm² after spreading and desiccation and using 200made from SENEN zinnia ring W low pressure mercury lamp so that the thickness after hardening might be set to 150nm by dip coating, and the UV-C hardening layer 10 was formed. This UV-C hardening layer 10 is formed in order to control diffusion of the alkali network modifier contained in blue plate glass.

[0108] In addition, the surface hardness of the obtained UV-C hardening layer 10 was as high as 7H enough, and this was the same value as the surface hardness of the hardening layer formed of 500-degree C baking described later.

[0109] Then, on the UV-C hardening layer 10, the illuminance of 254nm irradiated UV-C during 2 minutes in the surface layer raw material by 8 mW/cm² after spreading and desiccation and using 200made from SENEN zinnia ring W low pressure mercury lamp, the laminating of the UV-C surface layer was carried out so that the thickness after hardening might be set to 100nm by dip coating, and the layered product 1 was produced.

[0110] (Example 11 of a comparison) On the blue plate glass used by the baking hardening layer 8 above, the baking hardening layer 8 was formed by performing heating for 20 minutes for the

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing aging of the contact angle of UV hardening layer.

[Drawing 2] It is drawing showing aging of the contact angle of a baking hardening layer.

[Drawing 3] It is drawing showing FT-IR spectrum of a hardening layer.

[Drawing 4] It is drawing showing aging of the contact angle of UV hardening layer.

[Drawing 5] It is drawing showing the condition of the ink in the pipet made from PE.

[Drawing 6] It is the mimetic diagram showing the example of the laminated structure containing UV hardening layer.

[Description of Notations]

10 Ink

20 Air

30 Ink Which Transmits and Flows Wall

50 Base Material

60 UV Hardening Layer

70 Ultraviolet-Rays Transparency Layer

80 Photocatalyst Layer

90 Ultraviolet Rays

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-279133

(P2001-279133A)

(43) 公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z 4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/06	1 0 2	B 0 5 D 3/06	1 0 2 Z 4 F 0 7 3
C 0 3 C 17/30		C 0 3 C 17/30	A 4 G 0 5 9
C 0 8 J 7/00	C F H	C 0 8 J 7/00	C F H 4 H 0 2 0
	3 0 4		3 0 4 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-94347 (P2000-94347)

(22) 出願日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(71) 出願人 000104652

キヤノン電子株式会社

埼玉県秩父市大字下影森1248番地

(72) 発明者 浜名 純二

埼玉県秩父市大字下影森1248番地 キヤノ
ン電子株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化層、紫外線硬化層積層体、および紫外線硬化層の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材の劣化を抑制し、耐熱性の低い基材にも形成でき、高い親水性と表面硬度が実現され、親水性が持続され、必要に応じて親水性が回復できる紫外線硬化層。

【解決手段】 シリコンアルコキシド系化合物を含んでなる硬化層原料に、最大放射波長が315nm以下のUVを照射することにより形成される紫外線硬化層。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンアルコキシド系化合物を主に含んでなる硬化層原料に、最大放射波長が 315 nm 以下である UV を照射し、該硬化層原料を硬化させることにより得られる紫外線硬化層。

【請求項 2】 前記 UV の最大放射波長は、280 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の紫外線硬化層。

【請求項 3】 前記 UV は、UV-C であることを特徴とする請求項 2 記載の紫外線硬化層。

【請求項 4】 前記 UV-C は、低圧水銀ランプにより発生されるものであることを特徴とする請求項 3 記載の紫外線硬化層。

【請求項 5】 前記 UV の照射においては、254 nm の照度が 0.01 mW/cm² 以上 50 mW/cm² 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の紫外線硬化層。

【請求項 6】 前記 UV の照射時間は、1 秒以上 30 分以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の紫外線硬化層。

【請求項 7】 前記シリコンアルコキシド系化合物は、重量平均分子量が 1000 以上 1000000 以下のシリコンアルコキシド重合体であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の紫外線硬化層。

【請求項 8】 前記 UV 照射による硬化直後においては、水との接触角が 20° 以下であり、親水性であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の紫外線硬化層。

【請求項 9】 前記 UV 照射から所定時間経過後に UV を照射することにより、水との接触角を 20° 以下とでき、親水性を回復できることを特徴とする請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の紫外線硬化層。

【請求項 10】 鉛筆引掻試験 (JIS K 5400) に準じて測定される表面硬度は、2B 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 いずれかに記載の紫外線硬化層。

【請求項 11】 1 nm 以上 1000 nm 以下の層厚を有することを特徴とする請求項 1 乃至 10 いずれかに記載の紫外線硬化層。

【請求項 12】 シリコンアルコキシド系化合物を主に含んでなる硬化層原料を基材上に塗布する工程と、塗布された該硬化層原料を乾燥させる工程と、乾燥された該硬化層原料に、最大放射波長が 315 nm 以下である UV を照射して硬化させる工程と、を含んでなることを特徴とする紫外線硬化層の製造方法。

【請求項 13】 前記塗布工程に先立ち、前記硬化層原料中のシリコンアルコキシド系化合物をシリコンアルコキシド重合体とするプレ重合工程を含むことを特徴とする請求項 12 記載の紫外線硬化層の製造方法。

【請求項 14】 基材と、シリコンアルコキシド系化合物を主に含んでなる硬化層原料に、最大放射波長が 315 nm 以下である UV を照射して形成される紫外線硬化層と、を少なくとも含んでなることを特徴とする紫外線硬化層積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線照射で形成される硬化層に関する。より詳しくは、有機系および無機系の基材を問わず、従来、硬化層の形成が不可能であった基材の表面においても、基材の物理的および化学的特性を損なうことなく硬化層を形成することによって、基材の表面を親水化する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】表面の親水性は水との接触角によって定量化することができ、20° 以下の場合を親水性、10° 以下の場合を超親水性と呼ぶのが一般的である。そして、表面が超親水性の場合、微小な水滴の発生が抑制され、光の散乱が低減されるため、超親水性の表面は防曇性に優れる。

【0003】高い耐熱性を有する基材の表面を親水化する技術としては、表面をシリカにより被覆することを例示できる。森崎および服部著の「界面と微生物」(1986年6月15日版、誠製本株式会社)の第51頁には、シリカの水に対する接触角は0°で、超親水性であることが記載されている。また、シリカは高い表面硬度を有しており、低毒性で、物理的および化学的に安定であるため好ましい。更に、シリカは安価であり、工業的に入手が容易であるため好ましい。

【0004】上記の様なシリカは、結晶性シリカと無定形シリカとに分類される。そして、この様なシリカの基材上への一般的な形成法としては、シリコンアルコキシド系化合物を含む硬化層原料を基板上に塗布し、焼成することによって無定形シリカとする方法が例示される。更に、無定形シリカを1050℃以上で焼成すれば、結晶性シリカが得られる。

【0005】しかしながら、以上の様な方法により、樹脂やアルミ等の耐熱性に乏しい基材の表面を親水化することは困難な場合があった。

【0006】樹脂やアルミ等の表面を親水化する技術としては、表面に紫外線を照射して、表面上に付着している撥水性の有機物を分解する方法が一般に知られている。しかしながら、この様な方法では、紫外線照射直後において効果が認められるものの、撥水性の有機物の付着により、短時間で表面の親水性が失われてしまう場合があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】特許第2756474号公報には、TiO₂、ZnO、SnO₂、SrTiO₃、WO₃、Bi₂O₃、Fe₂O₃からなる群から選ばれた光触媒性半導体材料とシリカとを含む光触媒性被膜に

関して、光触媒性半導体材料を含む無定形シリカの前駆体を必要に応じ加水分解させながら脱水縮重合に付すことにより、無定形シリカによって結着された光触媒性被膜を製造することが記載されている。そして、この様にして得られた光触媒性被膜は、光触媒性半導体材料の光励起に起因する、親水性と自己浄化作用を有することが記載されている。

【0008】しかしながら、当該公報における光触媒性被膜の製法の具体例として、無定形シリカの前駆体と結晶性チタニアゾルとの混合物を基材の表面に塗布し、必要に応じて加水分解させてシラノールを形成した後、約100℃以上の温度で加熱してシラノールを脱水縮重合に付すことにより、チタニアが無定形シリカで結着された光触媒性コーティングを形成すると記載されている。特に、シラノールの脱水縮重合を約200℃以上の温度で行えば、シラノールの重合度を増し、光触媒性コーティングの耐アルカリ性能を向上させることができると記載されている。

【0009】従って、当該公報に記載の方法では、樹脂やアルミ等の耐熱性に乏しい基材の表面を親水化することは困難だと考えられる。

【0010】特開平11-217560号公報には、シリコンアルコキシドおよび／またはその加水分解物と、二酸化ケイ素微粉末を含有してなる分散液より形成された被膜において、膜表面に高さ0.01~0.1μmの微細な凹凸面を一様に形成することにより親水性を実現することが提案されている。

【0011】しかしながら、当該公報における被膜の形成方法としては、実施例1に記載されている様に、ソーダガラス板上にスピコート塗布された分散液を120℃で30分間加熱して硬化することが例示されており、ポリエチレン等の低耐熱性の基材で実施することは困難であると予想される。

【0012】更に、当該公報の比較例1においては、微細な凹凸形成することなく、ソーダガラス板上にスピコート塗布された分散液を120℃で30分間加熱して被膜した場合、防曇性が不十分であることが記載されている。

【0013】特開平11-315224号公報には、熱硬化性コーティング組成物を硬化させるためには、従来80~300℃で30分以上加熱する必要があったという課題を解決するため、基材の表面を親水化するためのコーティング組成物であって、光触媒と紫外線硬化剤を含むことを特徴とする光触媒性親水性コーティング組成物が開示されている。

【0014】そして、当該公報における硬化方法としては、実施例1に記載されている様に、紫外線照度30~50mW/cm²の紫外線ランプHLR100T-1（セン特殊光源社製）により1分間照射することが例示されている。

【0015】しかしながら、セン特殊光源社製の紫外線ランプHLR100T-1は、高圧水銀ランプであるため、発生される赤外線は365nmの波長を主成分とするUV-Aである。従って、当該公報には、UV-Cのような短波長（254nmが主成分）すなわち高エネルギーの紫外線を使用することは記載されておらず、得られる硬化物の表面硬度等の機械的強度が不足することが懸念される。

【0016】以上の様な状況に鑑み、本発明の目的は、以下の特性を同時に実現する紫外線硬化層を提供することである；

（ア）加熱焼成することなく形成でき、熱変形等の物理的および不純物の拡散等の化学的劣化が基材に発生することを抑制できる、（イ）有機系および無機系の基材を問わず、汎用的に基材に形成することができる、（ウ）十分な親水性が実現され、親水性が持続され、必要に応じて親水性が回復できる、（エ）表面硬度等の機械的特性に優れている。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明によれば、シリコンアルコキシド系化合物を主に含んでなる硬化層原料に、最大放射波長が315nm以下であるUVを照射し、該硬化層原料を硬化させることにより得られる紫外線硬化層が提供される。

【0018】また、本発明によれば、シリコンアルコキシド系化合物を主に含んでなる硬化層原料を基材上に塗布する工程と、塗布された該硬化層原料を乾燥させる工程と、乾燥された該硬化層原料に、最大放射波長が315nm以下であるUVを照射して硬化させる工程と、を含んでなることを特徴とする紫外線硬化層の製造方法が提供される。

【0019】更に、本発明によれば、基材と、シリコンアルコキシド系化合物を主に含んでなる硬化層原料に、最大放射波長が315nm以下であるUVを照射して形成される紫外線硬化層と、を少なくとも含んでなることを特徴とする紫外線硬化層積層体が提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】本願発明における硬化層原料に含まれるシリコンアルコキシド系化合物は、UV照射により、ケイ素に1以上4以下の水酸基が置換したシラノール類へと誘導され、このシラノール類がUV照射によって脱水反応を起こし、紫外線硬化層（以降、UV硬化層とも記す）が形成される。従って、加熱焼成することなく硬化層が形成されるため、基材の表面温度はUV照射により僅かに上昇するものの、好ましくは90℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは50℃以下と、低温に保つことができる。

【0021】このため、基材の形状（熱による変形）、機械的特性、光学的特性、磁気的特性および電気的特性等の物理的特性が劣化することが抑制される。また、基

材の化学的特性が劣化する、基材中に含まれる不純物が硬化層形成時に拡散する等の化学的な不都合の発生も抑制される。

【0022】従って、耐熱性の程度によらず、有機系および無機系の汎用的な基材上に、本発明のUV硬化層を形成することができる。

【0023】なお、UV硬化の技術で一般に使用されてきたUVは、高圧水銀ランプによるUV-Aと呼ばれるもので、その最大放射波長は365nmと長波長であるため、低エネルギーであった。このため、硬化反応を十分進行させるにはエネルギーが不足する場合があります、その結果、UV硬化層の硬化不良、親水性不足、表面硬度不足が発生する場合があった。

【0024】これに対し、本発明で使用されるUVは、最大放射の波長が315nm以下、好ましくは280nm以下である。即ち、UVは一般にスペクトルを有し、波長の異なる複数の成分を含んでいるが、主成分の波長が315nm以下、好ましくは280nm以下である。

【0025】従って、本発明で使用されるUVの最大放射波長は短波長であり、高エネルギーであるため、UV硬化層の硬化不良が抑制され、高い親水性、高い表面硬度が実現される。

【0026】また、本発明で使用されるUVとしては、高エネルギーであり、工業的使用が容易である等の理由から、UV-Cが好ましい（以降、UV-Cによる硬化層をUV-C硬化層とも言う）。

【0027】そして、UV-Cは、低圧水銀ランプやエキシマランプにより、工業的に好ましい形態で発生させることができる。

【0028】本発明のUV硬化層の水との接触角は、UV照射による硬化直後で、好ましくは20°以下、より好ましくは10°以下、更に好ましくは5°以下、最も好ましくは1°以下とすることができる。即ち、20°以下の場合、本発明のUV硬化層は親水性である、10°以下の場合、本発明のUV硬化層は超親水性であると言うことができる。

【0029】以上の様に、本発明のUV硬化層が優れた親水性を有している理由については、硬化層の特性を解析することにより、以下の通り推察している。

【0030】まず、X線回折法により本発明のUV硬化層の結晶状態を解析した結果、従来得られている無定形シリカと同様、非晶状態であることが示唆された。しかしながら、FT-IRを測定したところ、焼成により得られる従来の硬化層と比較して、本発明のUV硬化層中では、より多量のシラノール類が生じていることが示唆された。このことより、本発明のUV硬化層中には、多量の水酸基が存在しているため、優れた親水性を示すものと考えられる。

【0031】また、本発明のUV硬化層は多量のシラノール類を含有しているため、脱水反応による水も多量に

含有していると考えられる。そして、UV硬化層形成の際、基材は低温に保たれるため、UV硬化層から水が放出されることが抑制される。このため、UV硬化層形成後の長期間で、表面から水が失われた場合においても、表面から失われた水は、層内部に存在する水により補給されるものと考えられる。この結果、UV硬化層の優れた親水性は、長く維持されるものと考えられる。

【0032】更に、UV硬化層形成後に親水性が失われた場合も、UVを照射することにより、シラノール類の生成および脱水反応を進行させることができ、水との接触角を、好ましくは20°以下、より好ましくは10°以下、更に好ましくは5°以下、最も好ましくは1°以下と、親水性を回復することができる。

【0033】親水性の回復は、UVの照射で行うことができる。回復の際の254nmのUV照射量は、UV硬化層形成に必要とされるUV照射量の1/3以上が好ましく、1/2以上がより好ましく、同量以上が更に好ましい。なお、UV照射量(mJ)とは、UV照度(mW/cm²)および照射時間(秒)の積である。

【0034】本発明においては、最大放射波長が315nm以下の高エネルギーのUV照射により硬化反応を進行させる。このため、得られるUV硬化層は、高い表面硬度を有する。具体的には、JIS K 5400に準じた鉛筆引掻試験において、硬化層の破損の目視判定で決定される表面硬度を、好ましくは2B以上、より好ましくはB以上、更に好ましくはHB以上とすることができる。

【0035】なお、低荷重でも変形の大きい樹脂等の基材にUV硬化層が形成されている場合は、鉛筆引掻試験の荷重を適時調整することにより、表面硬度を測定した。

【0036】本発明で使用されるシリコンアルコキシド系化合物としては、テトラアルコキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等のシリコンアルコキシド単量体を例示することができる。

【0037】また、良好な硬化性を実現するために、シリコンアルコキシド系化合物として、シリコンアルコキシド重合体が好ましい場合がある。シリコンアルコキシド重合体は、上記の様なシリコンアルコキシド単量体よりシラノール類を生成させ、同時に脱水縮重合を進行させることにより得られるものであり、シリコンアルコキシド重合体を含む硬化層原料は、最大放射波長が315nm以下のUV照射により、短時間で硬化し、得られるUV硬化層は、十分に高い表面硬度を有する。

【0038】シリコンアルコキシド重合体の重量平均分子量は、得られるUV硬化層の特性、および硬化層作製の作業性を大きく左右する。即ち、シリコンアルコキシド重合体の重量平均分子量が大きい程、UV硬化層の高い親水性と表面硬度を実現することができ、1000

以上が好ましく、3000以上がより好ましく、5000以上が更に好ましい。また、シリコンアルコキシド重合体の重量平均分子量が小さい程、基材に硬化層原料を良好に塗布できるため、1000000以下が好ましく、900000以下がより好ましく、800000以下が更に好ましい。

【0039】次に、本発明のUV硬化層の作製方法について説明する。

【0040】本発明における硬化層原料は、シリコンアルコキシド系化合物を適当な溶剤に溶解または均一分散して調製される。

【0041】溶剤としては、シリコンアルコキシド系化合物を溶解または均一に分散するものであれば特に限定されないが、乾燥工程において容易に気化するものが好ましい。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロフォルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の有機溶剤等を例示することができる。

【0042】また、必要に応じて、硬化層原料には、シラノール類生成反応触媒、シラノール類脱水反応触媒、UV硬化触媒、界面活性材、安定剤、乾燥制御剤（フォルムアミド、ジメチルフォルムアミド）等が添加される場合もある。

【0043】本発明におけるUV硬化層をシリコンアルコキシド重合体より作製する場合には、所定濃度のシリコンアルコキシド系化合物（単量体）を含むものを調製し、基材に塗布するに先立ち、好ましくは1℃以上80℃以下の温度で、好ましくは5分以上5年以下で、シリコンアルコキシド系化合物（単量体）をプレ重合することにより、所望の重量平均分子量のシリコンアルコキシド重合体を含む硬化層原料を調製することができる。

【0044】なお、反応が均一に進むと言う理由から、プレ重合は加熱法により行うことが好ましい。

【0045】また、所望の重量平均分子量のシリコンアルコキシド重合体を得るために、シリコンアルコキシド系化合物（単量体）に対する水のモル比（〔水〕／〔シリコンアルコキシド系化合物（単量体）〕）を、好ましくは0.1以上100以下とする。

【0046】なお、シリコンアルコキシド系化合物の硬化層原料全体に占める割合は、シリコンアルコキシド系化合物を完全に脱水反応した場合に生じるSiO₂の量（SiO₂換算）として表すことができる。そして、UV硬化層が十分な層厚を有し、十分な親水性と表面硬度を実現するために、シリコンアルコキシド系化合物の硬化層原料全体に占める割合は、SiO₂換算で0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましくしい。また、ゲル化を抑制して、プレ重合を適度な速度で進行させるため

に、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。

【0047】更に、プレ重合工程において、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロフォルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の有機溶剤等；塩酸、硫酸、硝酸、有機酸等の酸性触媒；アンモニア、TEA、ピリジン、DMA P等の塩基性触媒等を添加する場合もある。

【0048】加えて、プレ重合工程において、重合中のシリコンアルコキシド重合体が臨界分子量以上となると、急速に重合反応が進行し、反応系がゲル化する場合がある。この場合、プレ重合工程の前半では、高濃度のシリコンアルコキシド系化合物（単量体）を高温で反応させ、シリコンアルコキシド重合体の分子量が所望の値となった時点で、希釈によりシリコンアルコキシド重合体の濃度を低下させ、反応温度も低下させて、反応系がゲル化することを抑制することができる。

【0049】以上の様にして得られた硬化層原料は、ディップコート法（浸漬法）、スプレーコート法、スピンコート法、フローコート法、ロールコート法、メニスカス法等により、基材上に塗布される。

【0050】塗布量については、最終的に所望の層厚のUV硬化層が得られるように調整される。UV硬化層の厚みは、十分な親水性と表面硬度を実現するために、1nm以上が好ましく、5nm以上がより好ましい。また、層が厚くなりすぎ、基材表面近傍の硬化層に十分なUVが到達せず、クラックや剥離が発生することを抑制するために、1000nm以下が好ましく、500nm以下がより好ましい。

【0051】本発明で使用される基材は特に制限されないが、従来の焼成法では硬化層を形成することが困難であった様な、耐熱性の低い基材も使用することができる。また、基材が組成物よりなり、基材を構成しているマトリックスは十分な耐熱性を有していても、基材に含まれる、安定剤、可塑材、塩等の低分子化合物が加熱により基材外に拡散する場合においても、本発明のUV硬化層を形成することができる。

【0052】以上のような基材やマトリックスの例としては、アルミ等の低融点金属系材料；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルフォン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルフォン、

ポリエーテルケトン、液晶ポリエステル、ポリイミド、ポリアミドイミド等の樹脂；スチレンラバー、ブタジエンラバー、天然ゴム等のエラストマー；低融点ガラス、青板ガラス等の網目修飾イオンを含むガラス；フェライト等の低キュリー点磁性材料；木綿、紙、木材、皮革等の可燃性材料等を挙げることができる。

【0053】また、ガラス、セラミック、陶器、充填剤を多量に含む樹脂等の昇温や冷却により熱破損し易い基材に、従来の焼成法により、硬化層を形成した場合、基材に熱破損が生じる場合があった。これに対し、本発明によれば、熱破損し易い基材の場合においても、UV硬化層を良好に形成することができる。

【0054】本発明においては、UV照射の条件は、得られるUV硬化層の特性を大きく左右することから、注意深く至適化される。即ち、適当な工程時間で、UV硬化層の十分な親水性と表面硬度を実現するために、254nmの照度は、0.01mW/cm²以上が好ましく、0.1mW/cm²以上がより好ましく、1mW/cm²以上が更に好ましい。また、UV照射中に基材の温度が上昇したり、基材の劣化や変色等を抑制するために、254nmの照度は、50mW/cm²以下が好ましく、30mW/cm²以下がより好ましく、15mW/cm²以下が更に好ましい。

【0055】加えて、UVの照射時間は、UV硬化層の十分な親水性と表面硬度を実現するために、1秒以上が好ましく、5秒以上がより好ましく、10秒以上が更に好ましい。また、UV照射中に基材の温度が上昇することを抑制するために、30分以下が好ましく、20分以下がより好ましく、10分以下が更に好ましい。

【0056】特に、基材の温度上昇を厳密に抑制する必要がある場合は、熱線カットフィルターやコールドミラー等を、紫外線光源部に設ける場合もある。

【0057】更に、従来の加熱による焼成法とは異なり、本発明においてはUV照射により硬化工程が行われる。このため、たとえUV照射により基材の温度が上昇したとしても、UVを消灯することにより、急速に基材を冷却することができる。従って、本発明においては、UV照射を間歇的に行うことにより、特に効果的に基材の温度上昇を抑制できる。なお、間歇的にUV照射を行う場合のUV照射時間とは、UV点灯時間の総和を意味する。

【0058】加えて、本発明においてはUV照射により硬化工程が行われるため、硬化と同時に、冷媒を用いて基材を冷却することもできる。この場合も、効果的に基材の温度上昇を抑制することができる。

【0059】本発明の紫外線硬化層積層体においては、UV硬化層以外にも、必要に応じて、他の機能層を設けることができる。

【0060】例えば、UV硬化層の下に、保護層、拡散防止層、接着層、触媒層等の下地層を形成することがで

きる。具体的には、UV硬化層と基材との間の良好な接着性を実現するため、シランカップリング剤の塗布層等を形成することができる。

【0061】また、図6に示す様に、UV硬化層60を基材50からの不純物の拡散防止層として設け、その上に紫外線透過層70及び光触媒層80が積層された紫外線硬化層積層体を例示することができる。

【0062】以上の様な構成の場合、UV硬化層60は親水性に優れるため、紫外線透過層70の原料を塗布した際に気泡等の発生が抑制され、UV硬化層60と紫外線透過層70との間の欠陥が抑制される。この結果、高い接着強度が実現でき、光学的特性の劣化は抑制される。

【0063】また、紫外線透過層70の形成中において、基材50は低温に保たれるため、基材50に含まれる不純物が拡散することが抑制される。このため、光触媒層80が不純物により失活することが抑制される。

【0064】本願発明のUV硬化層の好ましい用途例としては、接眼レンズ、めがねレンズ、ゴーグル、歯科用口内鏡等の防曇性が要求される樹脂材料を挙げることができる。特に、紫外線照射による親水性の回復は、歯科用口内鏡や接眼レンズ等の無菌的状态が要求される分野において、紫外線の殺菌力も期待できることから、衛生的な方法である。

【0065】また、他の用途例として、内部を液体が流れる樹脂製チューブを挙げることができる。液体が流れる樹脂製チューブの内面に、本発明のUV硬化層を形成することにより、図5(a)に示した様に、液体（インク10）が樹脂製チューブの内壁を伝わって流れるため（30）、細かい気泡が発生することなく、空気20を抜くことができる。

【0066】この様な特性は、インク式記録計のインク液送パイプにおいて、欠損の無い液送が行なえ円滑な記録が実現するため好ましい。また、ボールペンのインク貯留部において、インク気泡除去とペン先部への安定液送が実現できるため好ましい。

【0067】

【実施例】以下に実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、これらは、本発明を何ら限定するものではない。なお、以下特に明記しない限り、試薬等は市販の高純度品を用いた。

【0068】（評価方法）

（ア）接触角：水との接触角は、接触角測定装置（協和界面科学社製C A-D）を用いて測定した。なお、測定可能な接触角の最低値は1°であり、これ以下の場合、接触角は0°とした。

【0069】（イ）表面硬度：表面硬度の指標として、JIS K 5400に準じて鉛筆引掻試験を行い、鉛筆硬度を測定した。

【0070】（ウ）重量平均分子量：100質量部倍の

テトラヒドロフランに試料を溶解し、東ソー株式会社製 HLG-8120 を用いて、GPC によりポリスチレン換算の重量平均分子量を測定した。

【0071】(エ) 赤外スペクトル (IR) : ポリエチレンのシート上にフィルムを作製し、ポリエチレンのシートをバックグラウンドとして、Nicolet 社製 740 を用い、フーリエ変換赤外スペクトル (FT-IR) を測定した。

【0072】(オ) X線回折: ガラス板上で試料を調製し、得られた固形物をガラス板上から掻き落として、粉末法により 30° から 90° の範囲で、理学電機社製 Geiger flex を用いて測定した。

【0073】(実施例 1~5) UV-C 硬化層 1~5 テトラエトキシシラン (キシダ化学製) 6 質量部、水 6 質量部、加水分解触媒として 36% 塩酸 2 質量部およびエチルアルコール 8 6 質量部を混合した硬化層原料 1 を用意した。この場合、SiO₂ 換算量は 1.73 質量% である。

【0074】次に、硬化層原料 1 を 5°C で 6 ヶ月間反応させ、重量平均分子量 10000 のテトラエトキシシラン重合体を含む硬化層原料 2 を調製した。この場合も、SiO₂ 換算量は 1.73 質量% である。

【0075】また、テトラエトキシシランに酸性触媒や溶剤を添加、反応させ、重量平均分子量を 2800 にした市販品である MOFP-Si-Film-80315 (東京応化製 MOFSI) に、専用の希釈剤である MOF 希釈剤 (東京応化工業製) を加えることにより、SiO₂ 換算で 5 質量% とした硬化層原料 3 を調製した。

【0076】更に、MOFSI を 40°C で 1 ヶ月間反応させ、その後、MOF 希釈剤により希釈して、重量平均分子量 15000 のテトラエトキシシラン重合体を、SiO₂ 換算で 5 質量% 含む硬化層原料 4 ; および、MOFSI を 40°C で 2.5 ヶ月間反応させ、その後、MOF 希釈剤により希釈して、重量平均分子量 52000 のテトラエトキシシラン重合体を、SiO₂ 換算で 5 質量% 含む硬化層原料 5 を調製した。

【0077】基材としてアルミ片を用意し、未洗浄のアルミ (水に対する接触角は、 69°) を UV オゾン洗浄し、硬化後の膜厚が 60 nm となる様、浸漬速度を調整した浸漬法により、硬化層原料 1~5 を、それぞれ塗布後、溶剤を揮発し、乾燥した。次に、200W の低圧水銀灯 (センエンジニアリング社製 200W 低圧水銀ランプ) を用いて、UV-C を間歇的に点灯時間の総和が 2 分となるよう照射、硬化して、それぞれ UV-C 硬化層 1~5 を形成した。なお、硬化方法の詳細として、254 nm の UV 照度が $10\text{mW}/\text{cm}^2$ で、一回当たりの UV-C 照射時間が 40 秒のトンネル炉を 3 回通過させ、硬化を行った。この時、アルミ基板の温度は 46°C となった。

【0078】UV 照射直後の UV-C 硬化層 1~5 につ

いて接触角を測定したところ、UV-C 硬化層 1 が 4.5° 、UV-C 硬化層 2~5 が 0° であった。また、比較のため、基材として使用したアルミに硬化層原料を塗布することなく、同条件で UV-C 照射したもの (比較例 1) は、 20.5° であった。即ち、UV-C 硬化層 1~5 の接触角は全て 5° 以下で超親水性であり、特に、UV-C 硬化層 2~5 の親水性が優れていることが判った。

【0079】また、UV 照射後に、UV-C 硬化層 1~5 及び比較例 1 のアルミを室内に放置し、接触角の放置時間に対する変化を測定した。更に、放置後 75 時間の時点で、初回と同条件により再度 UV-C 照射を行い、その後の接触角の変化も測定した。結果を図 1 に示したが、図中、■は UV-C 硬化層 1、▲は UV-C 硬化層 2、▼は UV-C 硬化層 3、●は UV-C 硬化層 4、×は UV-C 硬化層 5、◆はアルミに関する結果を、それぞれ示す。図 1 より明らかな通り、UV-C 硬化層 1~5 の親水性は長時間経過後も維持された。特に、UV-C 硬化層 2~5 は 70 時間経過後も親水性を示し、0~5 時間の範囲では超親水性を維持していた。更に、UV-C を再照射することで、これらの優れた親水性を回復できることも判った。

【0080】加えて、UV-C 硬化層 1~5 の表面硬度を測定すると、5B (UV-C 硬化層 1)、5H (UV-C 硬化層 2)、3H (UV-C 硬化層 3)、6H (UV-C 硬化層 4)、6H (UV-C 硬化層 5) であり、特に UV-C 硬化層 2~5 は十分な表面硬度を有することが判った。

【0081】以上より、加熱焼成することなく、シリコンアルコキシドやシリコンアルコキシド重合体を UV-C 照射することにより形成された硬化層は、持続性の超親水性を示し、十分な表面硬度を有することが判った。更に、これらの特性は、硬化層原料が、重量平均分子量 1000 以上のシリコンアルコキシド重合体を含む場合、特に優れることが判った。

【0082】(比較例 2~6) 焼成硬化層 1~5 UV-C 照射することなく、 150°C で 20 分の加熱焼成を行う以外は、UV-C 硬化層 1~5 の場合と同様に、硬化層原料 1~5 より、焼成硬化層 1~5 を作製した。その後、接触角の経時変化を測定し、図 2 (□: 焼成硬化層 1、△: 焼成硬化層 2、▽: 焼成硬化層 3、○: 焼成硬化層 4、+: 焼成硬化層 5) に示した。全ての場合で、接触角は 30° 以上であった。

【0083】(硬化層の特性解析) 硬化層原料 5 をガラス板上に塗布、乾燥し、これを UV-C 硬化層 1~5 の場合と同様に UV-C 硬化し、得られた硬化物を回収した。この操作を数回繰返し、十分量の硬化物を取得後、X線回折法により、UV-C 硬化物の結晶状態を解析した。その結果、散乱強度の散乱角度依存性に明確なピークは存在せず、非晶質状態であることが判った。

【0084】次に、硬化層原料5をポリエチレンシート上に浸漬法で塗布後、これを乾燥して試料1を作製した。次に、試料1を100℃で20分間、焼成硬化して試料2を、また、UV-C硬化層1～5の場合と同様にしてUV-C硬化して、試料3を作製した。

【0085】得られた試料1～3のFT-IRを測定し、スペクトルを図3に示した。図3において、1467 cm^{-1} 及び720 cm^{-1} における吸収ピークは、いずれも、テトラエトキシシラン中のエチレン基の運動に由来するもので、ベースに対する吸収量は、11、12、13の順に、また、h1、h2、h3の順に小さくなっている。このことは、試料1、2、3の順にエトキシ基の存在量が減少していることを意味している。従って、加熱焼成と比較してUV-C照射により、より多数のエトキシ基が水酸基に置換されていると推察され、このため、UV-C硬化層は高い親水性を有していると考えられる。

【0086】また、水酸基が多数生じていることは、多量のシラノール類が生成していることを示唆している。このため、UV-C硬化の際には、シラノールの脱水反応により、多量の水が生じていると推察され、特に、UV-C硬化層においては加熱焼成が行われなため、シラノールの脱水反応で生じた水分子が気化することなく、UV-C硬化層中に包埋されていると考えられる。従って、UV-C硬化層は多量の水保持していると考えられ、この結果、高い親水性が実現され、それが維持されるものと推察される。

【0087】なお、1068 cm^{-1} 及び1020 cm^{-1} における吸収ピークは、それぞれ、環状および鎖状シロキサン化合物に由来するもので、試料1、2、3の順に反応が進行して、環状シロキサン化合物の比率が高くなっていることが推察できる。

【0088】以上より、UV-C硬化層は、非晶質状態であるにも関わらず、焼成硬化層で確認される従来の無定形シリカとは異なる化学および固体状態であることが判った。

【0089】（実施例6及び7）UV-C硬化層6及び7

テトラエトキシシラン（キシダ化学）6質量部、水6質量部、加水分解触媒として36%塩酸2質量部およびエチルアルコール86質量部を混合し、室温まで冷却して硬化層原料6を用意した。

【0090】次に、硬化層原料6を5℃で8ヶ月反応し、重量平均分子量15000のテトラエトキシシラン重合体を含む硬化層原料7を調製した。

【0091】硬化層原料6及び7を、ポリエチレン（PE）シート上に、硬化時の層厚が80nmとなるよう浸漬法にて塗布した後、溶剤を揮発し、センエンジニアリング社製200W低圧水銀灯（254nmの照度8 mW/cm^2 ）を2分間照射して、UV-C硬化層6及び7を形成した。この時、PEシートの温度は、48℃となった。

【0092】（比較例7及び8）焼成硬化層6及び7 また、UV-C照射によりPEシートが加温されるのと同じ温度である48℃で焼成硬化する以外は、UV-C硬化層6及び7の場合と同様にして、焼成硬化層6及び7を作製した。

【0093】（性能評価）以上で得られた硬化層を室温まで冷却し、接触角および表面硬度を測定し、結果を表1に示した。

【0094】

【表1】

	接触角 (°)	表面硬度
UV-C硬化層6	0	3B
UV-C硬化層7	0	5H
焼成硬化層6	62	軟らか過ぎて測定不可能
焼成硬化層7	46	2B

【0095】表1より、UV-C硬化層は、親水性および表面硬度のいずれにも優れていることが判った。また、UV-Cの照射により、PEシートに変形や反りが生じることもなかった。

【0096】なお、焼成硬化層6及び7の場合において、加熱温度を150℃として焼成硬化層の形成を試みたが、PEシートが大きく変形し、焼成硬化層を形成することができなかった。

【0097】また、硬化層原料6及び7の硬化をUV-Aを照射することにより試みたが、硬化層を得ることはできなかった。即ち、365nmの照度が80 mW/cm^2 と言う高出力で、30分間と言う長時間のUV-A照射を行ったが、硬化層原料6及び7は硬化しなかつ

た。

【0098】（実施例8）UV-C硬化層8

0.2mm厚のPSF（ポリサルフォン樹脂）板を準備し（洗浄前の水との接触角は、82°）、UVオゾン洗浄を2分間行ったものを2点を用意し、1点には硬化層を形成せず（比較例9）、他の1点には浸漬法により硬化後の層厚が60nmとなるよう硬化層原料5を塗布後、センエンジニアリング社製200W低圧水銀ランプを用いて、254nmの照度が10 mW/cm^2 の条件下で、UV-Cによる硬化を2分間行い、UV-C硬化層8を形成した。

【0099】UV-C照射直後の接触角を測定したところ、UV-C硬化層が形成されていないPSFは36°

であったのに対し、UV-C硬化層8は0°であった。更に、これらを室内に放置し、接触角の放置時間に対する変化を測定した。また、放置後700時間の時点で、初回と同条件により再度UV-C照射を行い、その後の接触角の変化も測定した。結果を図4に示しが、図中、◎はUV-C硬化層8、◇は比較例9に関する結果を、それぞれ意味する。

【0100】図4より明らかな通り、UV-C硬化層8の親水性は、600時間と言う長時間経過後も維持された。また、UV-Cを再照射することで、親水性を回復できることも判った。

【0101】以上より、シリコンアルコキシドやシリコンアルコキシド重合体よりなるUV-C硬化層は高度に親水化しており、その性質が長期間にわたり維持されることが判った。また、図1に示したアルミの場合の結果と比較することにより、樹脂にUV-C硬化層を形成した場合の方が、親水性の維持される時間が長いことが判った。

【0102】（実施例9）UV-C硬化層9

図5に示す様な容量2mlのPE製ピペットを2群用意し、1群には硬化層を形成することなく比較例10として、もう1群を実施例9とした。実施例9については、硬化層原料5に希釈剤（東京応化工業製MOF）を加え、シリカ換算固形分が2%となるよう調整した硬化層原料6を、PE製ピペットの2ml標線まで吸引、噴射することでピペット内壁に硬化層原料6を塗布した。次いで、塗布層から溶剤を揮発させ、乾燥後、センエンジニアリング社製200W低圧水銀ランプを用いて、UV-C照射によりUV-C硬化層9を形成した。なお、254nmの照度は8mW/cm²とし、照射時間は2分とした。

【0103】次に、各群のピペットにインク（シアニブルー水溶液）を1.5ml吸引させ、吸引後ピペット内のインクの挙動を観察したところ、実施例9ではインクとピペットとの界面に全く気泡が認められなかったのに対し、比較例10ではインクとピペットとの界面に多くの気泡が認められた。

【0104】更に、インクを0.5ml滴下して、先端部からの空気の進入状況を観察したところ、実施例9の場合は図5（a）に示すように、ピペットの内壁をインク30が伝わって流れるため、先端部から進入した空気20は、インク10と容易に置換し、インクは良好な状態で流出した。これに対し、比較例10の場合は図5

（b）に示すように、ピペットの内壁をインクが伝わって流れないため、空気20の上下にインク10が分断された状態で、インクの流出が停止してしまった。

【0105】更に、全てのインクを流出し、実施例9におけるピペットを室内で1ヶ月放置後、再びインクの吸引を行ってもインクと界面とは気泡は存在せず、また、インクの流出も良好であることが確認された。

【0106】（実施例10）UV-C硬化層10

テトラエトキシシラン（キシダ化学製）6質量部、水6質量部、加水分解触媒として36%塩酸2質量部およびエチルアルコール86質量部を混合し、これを5℃で8ヶ月反応させ、重量平均分子量15000のテトラエトキシシラン重合体を含む硬化層原料8を調製した。そして、得られた硬化層原料8に、アナターゼ型チタニアゾルSTS-01（石原産業社製）を、シリカおよびチタニアのモル数が同じとなるよう混合して、表面層原料を調製した。

【0107】次に、基材として、青板ガラス（松波硝子株式会社製、micro slide glass）を用意し、浸漬法により硬化後の層厚が150nmになるよう硬化層原料8を塗布、乾燥後、センエンジニアリング製200W低圧水銀灯を用いて、254nmの照度が8mW/cm²で2分間UV-Cを照射し、UV-C硬化層10を形成した。このUV-C硬化層10は、青板ガラス中に含まれるアルカリ網目修飾イオンの拡散を抑制するために設けられるものである。

【0108】なお、得られたUV-C硬化層10の表面硬度は7Hと十分高く、これは後に述べる500℃の焼成により形成された硬化層の表面硬度と同じ値であった。

【0109】その後、UV-C硬化層10上に、浸漬法により硬化後の層厚が100nmになるよう表面層原料を塗布、乾燥後、センエンジニアリング製200W低圧水銀灯を用いて、254nmの照度が8mW/cm²で2分間UV-Cを照射し、UV-C表面層を積層して、積層体1を作製した。

【0110】（比較例11）焼成硬化層8

上記で使用した青板ガラス上に、浸漬法により硬化後の層厚が150nmになるよう硬化層原料8を塗布、乾燥後、500℃で20分の加熱を行うことにより、焼成硬化層8を形成した。この焼成硬化層8は、青板ガラス中に含まれるアルカリ網目修飾イオンの拡散を抑制するために設けられたものである。

【0111】次に、得られた焼成硬化層8上に、浸漬法により硬化後の層厚が100nmになるよう表面層原料を塗布、乾燥後、500℃で20分の加熱を行うことにより、500℃表面層を積層し、積層体2を作製した。

【0112】（メチレンブルーの分解試験）以上で得られた積層体を、メチレンブルー水溶液に浸し、色素を吸着させた後、水分を蒸発させた。その後、BLBライトを用いて、365nmにおける照度1mW/cm²の条件で紫外線照射を行い、表面層に含まれるチタニアの光励起に伴うメチレンブルーの分解反応を進行させた。なお、分解反応の進行は、580nmにおける吸光度の変化（ΔAbs）により追跡した。その結果、積層体2と比較して、積層体1の表面における分解反応の方が高効率であることが判った。

【0113】以上より、焼成を行うと、基材中のアルカリ網目修飾イオンが拡散し、チタニアの有機物分解力が低下するのに対し、UV-Cによる硬化を行った場合は、アルカリ網目修飾イオンが殆ど拡散しないため、チタニアは高い分解能力を保持していることが判った。

【0114】

【発明の効果】シリコンアルコキシド系化合物を含んだ硬化層原料に、最大放射波長が315nm以下のUVを照射することにより、基材の劣化を抑制し、耐熱性の低い基材にも形成でき、高い親水性と表面硬度が実現され、親水性が持続され、必要に応じて親水性が回復できる紫外線硬化層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】UV硬化層の接触角の経時変化を示す図である。

【図2】焼成硬化層の接触角の経時変化を示す図である。

【図3】硬化層のFT-IRスペクトルを示す図である。

【図4】UV硬化層の接触角の経時変化を示す図である。

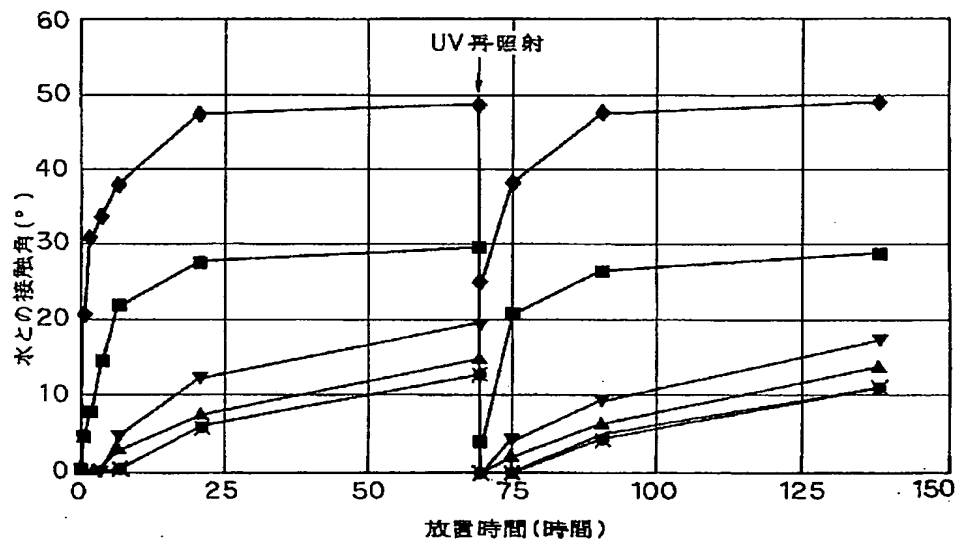
【図5】PE製ピペット内のインクの状態を示す図である。

【図6】UV硬化層を含む積層構造の例を示す模式図である。

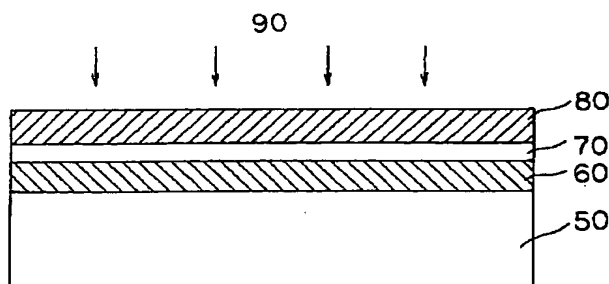
【符号の説明】

- 10 インク
- 20 空気
- 30 内壁を伝わり流れるインク
- 50 基材
- 60 UV硬化層
- 70 紫外線透過層
- 80 光触媒層
- 90 紫外線

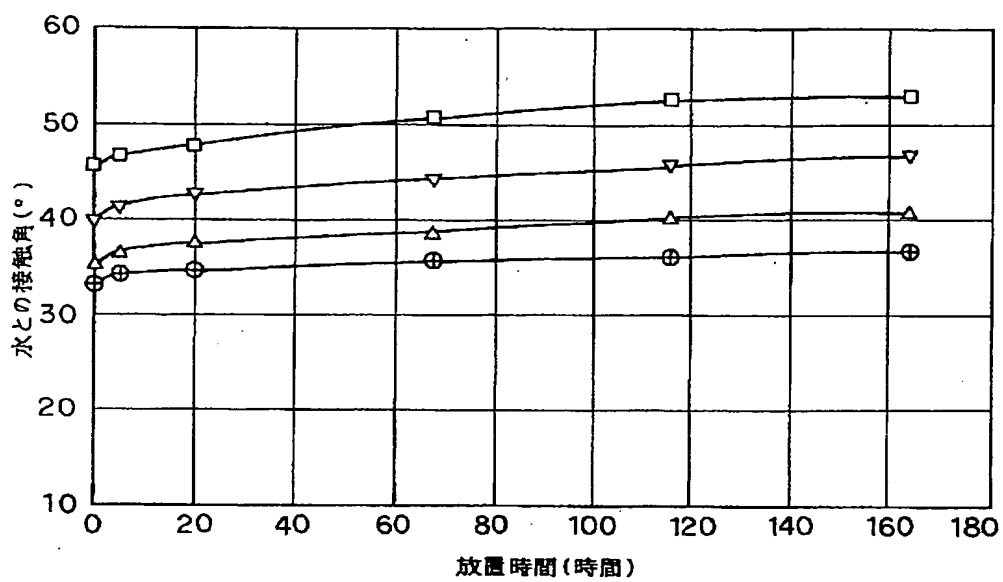
【図1】



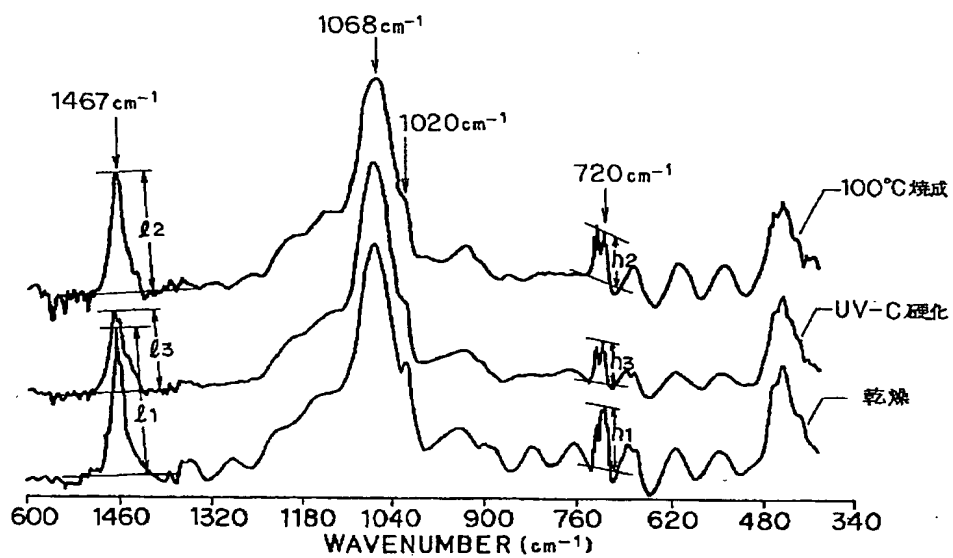
【図6】



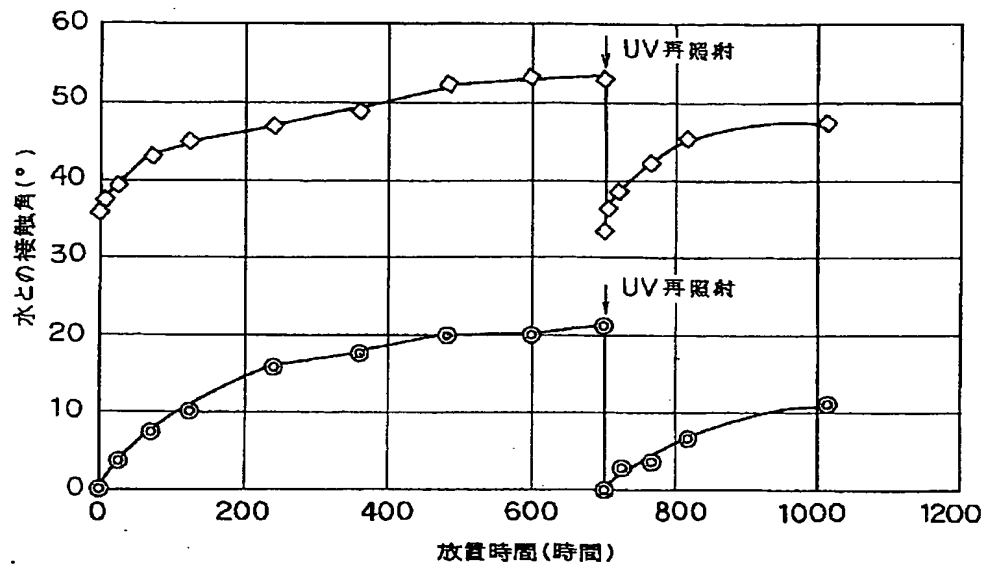
【図2】



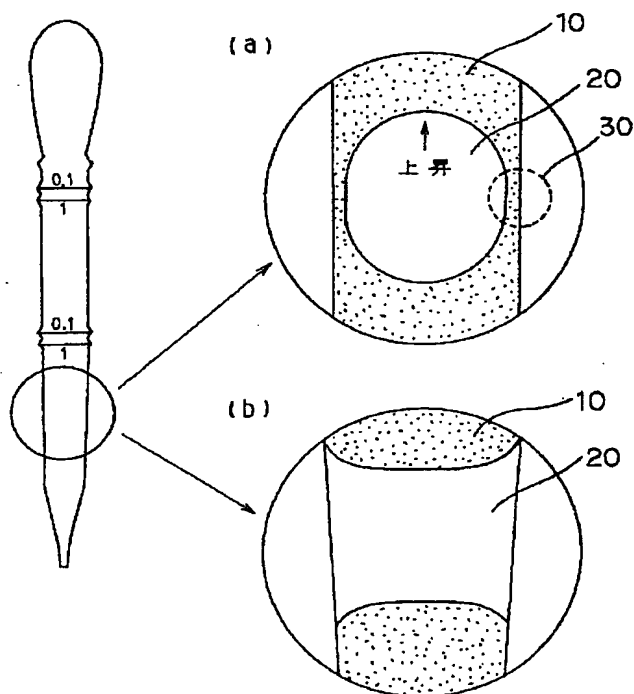
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C09D 183/02

C09K 3/18

// C08L 63:00

識別記号

F I

C09D 183/02

C09K 3/18

C08L 63:00

テマコード (参考)

F ターム(参考) 4D075 BB46Z BB94Z BB95Z CA02
CA37 CA39 DC30 DC38 EB42
4F073 AA01 BA33 BB01 CA45 HA11
HA14
4G059 AA01 AC21 EA04 EA05 FA05
FB05
4H020 AA03 AB02
4J038 DL021 MA14 NA06 NA11
PA17